PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22627

C14C 9/00, C08L 83/06

A2

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/00418

DE

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1995 (06.02.95)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

P 44 04 890.4

16. Februar 1994 (16.02.94)

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNEIP, Michael [DE/DE]; Erzbergerstrasse 30, D-67227 Frankenthal (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: WATER-PROOFING PROCESS FOR LEATHERS AND PELTS BY COMB-LIKE CARBOXYLATED POLYSILOXANES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN MIT KAMMARTIG CARBOXYL-**FUNKTIONALISIERTEN POLYSILOXANEN**

(57) Abstract

Leathers and pelts are water-proofed in an aqueous emulsion in the presence of emulsifiers by comb-like carboxylated polysiloxanes in which the carboxyl groups are linked to the main polymer chain by spacer groups in the form of linear or branched C2- to C40-alkylene groups that may be separated by up to 8 non-adjacent oxygen atoms or groups having the formulas -NR¹-, CO- or -CO-NR¹ and that may additionally bear up to 5 carboxyl groups or carboxylic acid amide groups having the formula -CO-NR¹R² in which the residues R¹ and R2 stand for hydrogen or C1- to C4-alkyl. The spacer groups are linked to the main polymer chain by a direct bond, an oxygen atom or a group having the formulas -NR1-, -CO-, -CO-NR1- or -CO-O-.

(57) Zusammenfassung

Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren mit kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Saurstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R2 für Wasserstoff oder C1- bis C4-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR1-, -CO-, -CO-NR1- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
ΑÜ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JР	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun .	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dānemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ -	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion.

Aus der EP-B 213 480 ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Le15 der und Pelzen unter Verwendung einer wäßrigen Emulsion aus 15
bis 90 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% einer N-(C9- bis
C20-Acyl) aminosäure als Emulgator und wenigstens 5 bis Rest zu
100 Gew.-% Wasser mit einem pH-Wert von 5 bis 12 bekannt. Als Siliconöl können beispielsweise Dimethylpolysiloxane mit durch20 schnittlich 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül verwendet werden.

Die Gebrauchseigenschaften und die anwendungstechnischen Ergebnisse sind bei derartigen Siliconölemulsionen jedoch nicht optimal. Die Stabilität der Emulsionen, insbesondere bei Lagerung, sowie die Verträglichkeit mit Paraffinemulsionen sind verbesserungsbedürftig. Der hydrophobierende Effekt kann ebenfalls noch verbessert werden. Leichte Beeinträchtigungen der Zurichtung der Leder beim Hydrophobieren mit diesen Mitteln können ebenfalls in einigen Fällen beobachtet werden. Weiterhin sollte die Einsatzmenge an Siliconöl noch weiter abgesenkt werden.

Die hydrophobierende Wirkung der bestehenden Systeme reicht oft für die Anforderungen des Marktes, insbesondere des US-Marktes, nicht aus. Im dort üblichen Maeser-Test werden Flex-Werte >15000 verlangt. Dies ist mit den üblichen Produkten reproduzierbar nicht möglich, so daß in der Praxis oft mit lösungsmittelhaltigen Siliconen nachbehandelt werden muß (Spritz- oder Walzenauftrag). Die lösungsmittelhaltigen Produkte belasten hierbei die Luft. Außerdem erschwert eine oberflächliche Siliconisierung die Zurichtung der Leder, vor allem durch Haftungsprobleme. Als weitere Schwierigkeit kommt hinzu, daß beim Einsatz zu hoher Siliconmengen das erhaltene Leder, z.B. als Oberleder für Schuhe, zu weich wird.

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lederhydrophobiermittel mit entsprechend verbesserten Gebrauchseigenschaften und verbesserten anwendungstechnischen Ergebnissen bereitzustellen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emuslion in Gegenwart von Emulgatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man kammartig carboxylfunktiona
10 lisierte Polysiloxane eingesetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR1-, -CO- oder -CO-NR1- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR1R2 tragen können, wobei die

Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der 20 Polymerhauptkette verbunden sind.

Die wesentliche Aufgabe dieser Spacergruppe ist es, einen bestimmten Abstand zwischen der Siliconpolymerhauptkette und den "reaktiven" Carboxylgruppen zu schaffen. Die aus Spacergruppen 25 und Carboxylgruppen zusammengesetzten Seitenketten sind gleichsam die "Zinken des Molekülkamms".

Bevorzugt werden für derartige Spacergruppen lineare Polymethylengruppen der Formel $-(CH_2)_m$ - mit m=2 bis 40, insbesondere 30 5 bis 25, vor allem 8 bis 18, sowie verzweigte, insbesondere nur geringfügig verzweigte, d.h. pro 3 C-Atome im linearen Teil der Kette nur im statistischen Mittel maximal eine Methyl- oder Ethylgruppe aufweisende C_2 - bis C_{40} -Alkylengruppen, insbesondere C_5 - bis C_{25} -Alkylengruppen, vor allem C_8 - bis C_{18} -Alkylengruppen.

Ein Teil oder die Gesamtheit der Spacergruppe kann aus Polyoxyalkyleneinheiten, beispielsweise Polyoxyethyleneinheiten, bestehen.
Ebenso können hierzu analoge Polyazaalkyleneinheiten auftreten,
bei denen die Kohlenstoffkette durch -NH-, -N(CH₃)-, -N(C₂H₅)-,
-N(C₃H₇)- oder -N(C₄H₉)- unterbrochen ist. Auch können unterbrechende Carbonsäureamidgruppierungen wie -CO-NH- oder -CO-N(CH₃)auftreten. Die Anzahl der unterbrechenden Heteroatome oder Heteroatomgruppierungen kann bis zu 8, insbesondere bis zu 5, vor allem bis zu 3 betragen.

45

Weiterhin können die Spacergruppen selbst als Substituenten weitere Carboxylgruppen oder auch Carbonsäureamidreste wie $-\text{CO-NH}_2$ oder $-\text{CO-N}(\text{CH}_3)_2$ tragen. Die Anzahl solcher Substituenten kann bis zu 5, insbesondere bis zu 3, vor allem bis zu einem betragen.

Die Variable Z, die die Verknüpfung zwischen Spacergruppe und Polymerhauptkette darstellt, bedeutet vor allem eine direkte Bindung oder ein Sauerstoffatom, daneben aber auch eine Carbonyl-, eine Carbonsäureamid-, z.B. -CO-NH- oder -CO-N(CH3)-, oder eine Carbonsäureester-Funktion. Im Fall von Carbonsäureamid- und Carbonsäureester-Funktionen kann das Carbonyl-Kohlenstoffatom sowohl an die Polymerhauptkette als auch an die Spacergruppe gebunden sein.

Unter Polysiloxanen sollen solche Polymeren verstanden werden, die in der Hauptkette wiederkehrende Si-O-Si-Einheiten aufweisen. Die verbleibenden Valenzen (mit Ausnahme der -Z-A-COOH-Seitenketten) sind normalerweise durch Wasserstoff, Hydroxyl, C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Amino, Mono-C₁- bis C₄-Alkyl- amino, Di-C₁- bis C₄-alkylamino, Chlor oder Fluor abgesättigt. In den meisten Fällen treten hiervon C₁- bis C₄-Alkyl, insbesondere C₁- bis C₃-Alkyl, vor allem Methyl, und daneben noch Phenyl auf.

Meist liegen herstellungsbedingte Mischungen verschiedener Struk25 turtypen von Polysiloxanen vor: kettenpolymere Siloxane (meist
Hauptkomponenten der Mischungen), verzweigte Siloxane, cyclische
Siloxane und vernetzte Siloxane. Übliche Molekulargewichte für
Polysiloxane liegen bei 5000 bis 150 000.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lederhydrophobierverfahrens setzt man als kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane solche ein, deren Hauptkomponente eine Struktur der allgemeinen Formel I

35

5

40
$$(R^3)_3 \text{SiO} \longrightarrow \begin{bmatrix} (R^3)_2 \text{SiO} \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} (R^3)_3 \text{SiO} \\ \\ \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} (R^3$$

45

in der

4

die Reste R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Di- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Chlor oder Fluor stehen, wobei an den Kettenenden jeweils auch ein Rest R^3 für die Gruppierung -Z-A-COOH stehen kann,

die Variable A eine lineare oder verzweigte C_5 - bis C_{25} -Alkylengruppe bezeichnet,

10 die Varible Z eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel $-NR^1-$, -CO-, $-CO-NR^1-$ oder -CO-O- bedeutet, wobei R^1 für Wasserstoff oder C_1- bis $C_4-Alkyl$ steht, und

die Indices x und y der zugehörigen statistisch verteilten

15 Struktureinheiten in der Summe 50 bis 200 ergeben, wobei pro
Molekül I im statistischen Mittel 1 bis 50, insbesondere 2 bis
20, vor allem 2,5 bis 15 Carboxylgruppen vorhanden sind,

aufweist.

20

Besonders bevorzugt werden solche Polysiloxane I eingesetzt, bei denen die Summe aus x und y 100 bis 500, insbesondere 120 bis 300, beträgt, wobei das Verhältnis der Indices x zu y bei 99:1 bis 9:1 liegt.

25

Von besonderem Interesse sind weiterhin Polysiloxane I, bei denen die Reste R^3 für C_1 - bis C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl, stehen.

Die Carboxylgruppen können sowohl als freie Carbonsäuren als auch 30 in partieller oder vollständiger Salzform, beispielsweise als Alkalimetallsalze wie Natrium- oder Kaliumsalze, als Ammoniumsalze oder als Aminsalze, vorliegen.

Das erfindungsgemäße Lederhydrophobierverfahren läßt sich beson35 ders gut durchführen, wenn die wäßrige Emulsion der Polysiloxane
zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können,
beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralölen, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochenöl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse,
Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu

45 Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Poly-

50 Gew.-%, vor allem bis zu 30 Gew.-%, enthält.

٤

siloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch N-(C9- bis C20-Acyl)aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letztere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkanolaminsalze vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor allem 7 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, vor allem 7 bis 40 Gew.-% kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane. Die 15 Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1:2 bis 1:5 mit Wasser zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophbierung zuzugeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch zweistufig während und nach der Nachgerbung erfolgen. Zweckmäßige Gerbstoffe für die Nachgerbung sind vegetabilische Gerbstoffe und synthetische Gerbstoffe, beispielsweise auf der Basis von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mitverwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung während oder nach der Nachgerbung erfolgt in der Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise, d.h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000 %, bevorzugt 100 bis 400 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydrophobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird der Emulgator üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

40

45 Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit

6

Aluminiumsulfat, Zirkonsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind basische Chromsulfate und Aluminiumsulfat bevorzugt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind auch Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emul
10 sion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR1-, -CO- oder -CO-NR1- un
15 terbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR1R2 tragen können, wobei die Reste R1 und R2 für Wasserstoff oder C1 bis C4-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein

20 Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

Ein bevorzugtes derartiges Mittel enthält, bezogen auf die Menge der wäßrigen Emulsion,

25

3 bis 90 Gew.-% an kammartig carboxyfunktionalisierten Polysiloxanen,

3 bis 30 Gew.-% an Emulgatoren und

0 bis 50 Gew.-% an Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen, Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

Es ist ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß 35 man in der Regel mit geringeren Mengen an kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polysiloxane enthaltenden Hydrophobiermitteln schon ausreichende Hydrophobiereffekte erzielt.

40 Auch arbeitet das vorliegende Hydrophobierverfahren ohne organische Lösungsmittel auf rein wäßriger Basis.

Man erhält lagerstabile Emulsionen auch bei Mitverwendung von Paraffinen oder Mineralölen. Der lipophile Spacer verbessert eben45 falls die Verträglichkeit mit der Paraffin-Emulsion, da die Zugabe "normaler" Silikonöle zu einer stabilen Paraffin/Mineralöl-Emulsion in der Regel zur Trennung der Emulsion führt. Mit den

PCT/EP95/00418 WO 95/22627

7

hier beschriebenen Polysiloxanen erhält man auch bei höheren Mengenanteilen eine stabile Emulsion. Dies zeigt sich unter anderem daran, daß sich das Silikonöl einfach zur Paraffin-Emulsion einrühren läßt. Ein nochmaliger Homogenisierschritt ist für die

- 5 Emulsionsherstellung nicht unbedingt nötig. Dadurch ist es auch nicht notwendig, durch Viskositätserhöhung (z.B. durch Verdikkungsmittel) das Produkt lagerstabil zu machen, so daß es in flüssiger, pumpbarer Form anwenderfreundlich vorliegt.
- 10 Durch die Verwendung der beschriebenen kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxane wird die Zurichtung, d.h. Oberflächenveredlung der Leder, deutlich weniger oder meist sogar nur unmerklich beeinflußt, da das Polysiloxan besser im Lederquerschnitt verteilt wird.

15 Die hydrophobierende Wirkung der beschriebenen kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxane ist gegenüber Polysiloxane enthaltenden Hydrophobiermitteln aus dem Stand der Technik deutlich verbessert.

20 Beispiele

> Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxan-Emulsionen

25 Durch langsame Zugabe unter Rühren der entsprechenden Mengen an Polysiloxan (Viskosität: ca. 600 mm²/s) der statistischen Formel Ia

30

35
$$(CH_3)_3SiO$$
— $(CH_3)_2SiO$ $(CH_3)_3SiO$ — $(CH_3)_3$ $(Ia)_y$

in der die Summe aus x und y ca. 140 bis 150 beträgt und y einen 40 Wert von ca. 3 hat, zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch(36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion wurden ein 5 gew.-%ige (Emulsion 1) und eine 10 gew.-%ige Polysiloxan Ia-Dispersion (Emulsion 2) hergestellt.

45 Direkt beim Zusammenrühren entstehen stabile homogene Emulsionen, so daß eine anschließende Homogenisierung, z.B. mit einem Spalthomogenisator, nicht mehr erforderlich ist. Man kann die oben angegebenen Komponenten auch einzeln zusammengeben, ohne daß sich an den Gebrauchs- oder anwendungstechnischen Eigenschaften etwas ändert.

5 Anwendungstechnische Prüfungen

Chromgegerbte Rindleder (wetblues) mit 2 mm Falzstärke, die auf einen pH-Wert von 5 entsäuert worden waren, wurden, jeweils auf das Falzgewicht bezogen, mit 4 Gew.-% handelsüblichem Mimosaex-

- 10 trakt, 4 Gew.-% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffs auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, 3 Gew.-% eines handelüblichen Polymergerbstoffs und 2 Gew.-% eines handelsüblichen Lederfarbstoffs 90 Minuten lang im Gerbfaß gewalkt.
- 15 Anschließend wurde mit jeweils 8 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, der hydrophobierenden Emulsion aus Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 90 Minuten lang gewalkt und die Arbeitsflotte von 100 % mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 abgesäuert und anschließend gewaschen. Zum Schluß erfolgte eine Mineralsalzfixierung mit 3 Gew.-% eines handelsüblichen Chromgerbstoffs für 90 Minuten im Gerbfaß.

Die Leder wurden gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet. Die erhaltenen Leder waren weich und hatten einen angenehmen 25 Griff und ließen sich gut zurichten.

Zum Vergleich wurde das gleiche gegerbte und gefärbte Leder mit 13 Gew.-% der Emulsion A, bezogen auf das Falzgewicht, in analoger Weise hydrophobiert.

30

Die Emulsion A wurde durch Zugabe von 11,3 Gew.-% eines üblichen Dimethylpolysiloxans mit 4 direkt an die Siliconpolymerhauptkette gebundenen Carboxylgruppen zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch(36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-

35 Emulsion erhalten.

Während sich die Emulsion A beim Stehen nach 7 Tagen bei 22°C getrennt hatte, waren die Emulsionen 1 und 2 bei 22°C nach 6 Monaten noch stabil.

40

Die Prüfung der nicht zugerichteten Leder im Bally-Penetrometer (gemäß IUP 10) ergab bei 15 % Stauchung für die Emulsionen 1 und 2 einen Wasseraufnahmewert (nach 24 h) von 16 Gew.-% bzw. 13 Gew.-% und für die Emulsion A einen entsprechenden Wasserauf-

45 nahmewert von 19 Gew.-%. In allen 3 Fällen erfolgte nach 24 kein Wasserdurchtritt.

Die Prüfung im Maeser-Test (gemäß ASTM D 2099-70; Prüfung sowohl angerauht als auch nicht angerauht) ergab für die Emulsionen 1 und 2 Flex-Werte von 15 000 bis 30 000 bzw. 20 000 bis >100 000 und für die Emulsion A entsprechende Werte von 5 000 bis 15 000.

Es ist klar zu erkennen, daß bei beiden Anwendungstests die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen 1 und 2 besser abschneiden, obwohl das kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxan gegenüber dem üblichen Polysiloxan in geringerer Menge eingesetzt wurde (5 bzw. 10 Gew.-% in Emulsion 1 bzw. 2 gegenüber 11,3 Gew.-% in Emulsion A, wobei zusätzlich bei der Hydrophobierung von Emulsion 1 bzw. 2 nur 8 Gew.-% gegenüber 13 Gew.-% von Emulsion A verwendet wurden).

Patentansprüche

- Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit 5 carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane einsetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, 10 die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR1-, -CO- oder -CO-NR1- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R^2 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über 15 eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR1-, -CO-, -CO-NR1- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.
- 20 2. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane solche einsetzt, deren Hauptkomponente eine Struktur der allgemeinen Formel I

in der

25

35

45

die Reste R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxyl, C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Amino, Mono-C₁- bis C₄-alkylamino, Di-C₁- bis C₄-alkylamino, Chlor oder Fluor stehen, wobei an den Kettenenden jeweils auch ein Rest R³ für die Gruppierung -Z-A-COOH stehen kann,

PCT/EP95/00418

11

die Variable A eine lineare oder verzweigte C_5 - bis C_{25} -Alkylengruppe bezeichnet,

die Varible Z eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- bedeutet, wobei R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, und

die Indices x und y der zugehörigen statistisch verteilten

Struktureinheiten in der Summe 50 bis 200 ergeben, wobei pro
Molekül I im statistischen Mittel 1 bis 50 Carboxylgruppen
vorhanden sind,

aufweist.

15

20

45

WO 95/22627

- 3. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polysiloxane I einsetzt, bei denen die Summe aus x und y 100 bis 500 beträgt, wobei das Verhältnis der Indices x zu y bei 99:1 bis 9:1 liegt.
- Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach den Ansprüchen 1 bis 3 in Gegenwart von zusätzlich Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen, Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.
- Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 30 kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR1-, -CO- oder -CO-NR1- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der For-35 mel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C1- bis C4-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR1-, -CO-, -CO-NR1- oder -CO-O- mit der Polymer-40 hauptkette verbunden sind.
 - 6. Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion nach Anspruch 5, enthaltend
 - 3 bis 90 Gew.-% an kammartig carboxyfunktionalisierten Polysiloxanen,

5

3 bis 30 Gew.-% an Emulgatoren und
0 bis 50 Gew.-% an Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen,
Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

Verwendung von kammartig carboxylfunktionalisierten Poly-7. siloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C2- bis C40-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome 10 oder Gruppen der Formel -NR1-, -CO- oder -CO-NR1- unterbrochen sein können und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R^1 und R^2 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die 15 Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR1-, -CO-, -CO-NR1oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind, in emulgatorhaltigen wäßrigen Emulsionen zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen. 20

25

30

35

40